

**Б.И. МЕЛЬНИКОВ**, канд. техн. наук, **И.А. ВАСИЛЕНКО**, аспирант,  
**С.А. КУМАНЕВ**, аспирант, ГБУЗ «УГХТУ»

## **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПРИ ГОМОГЕННОМ И ГЕТЕРОГЕННОМ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ОКСИГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ**

Запропонована математична модель кінетики утворення твердої фази при хімічному осадженні оксигідроксидів заліза із залізовмісних розчинів. Чисельним моделюванням проведений порівняльний аналіз гетерогенного та гомогенного осадження, показані переваги останнього та можливість при цьому керувати дисперсністю утвореної твердої фази.

The mathematical model of the kinetics of the forming the hard phase is offered under chemical reagent and ferric oxihydroxide from ferrics contains solution. The numerical modeling is organized analysis geterodeneous and homogeneous hydrolysis. They are shown advantage of homogeneous hydrolysis and possibility to control the dispersion of the hard phase.

**Введение.** Оксигидроксиды и оксиды железа являются одними из наиболее распространенных дисперсных материалов, широко используемых при производстве неорганических пигментов и наполнителей, магнитных носителей информации, катализаторов и сорбентов [1, 2]. Для их получения в основном применяется методы химическое осаждение из растворов железосодержащих солей. Осаждение дисперсных порошков из кислых железосодержащих растворов осуществляют нейтрализацией раствора и последующим осаждением ионов железа щелочными реагентами, как гетерогенными, так и гомогенными методами. При гетерогенных методах в качестве осадителя используют водные растворы щелочей или газообразный аммиак, а при гомогенном осаждении – карбамид. Условия осаждения в этих методах различны и существенно влияют на свойства полученных материалов и в первую очередь на их дисперсность и однородность состава, которые зависят от кинетики образования твердой фазы [3]. При получении дисперсных материалов технологического назначения к их качеству предъявляются высокие требования, особенно к дисперсности частиц и однородности состава. Однако в настоящее время в литературе отсутствуют данные о кинетике образования

твёрдой фазы в процессе гидролиза солей железа.

Задачей данной работы является разработка математической модели кинетики образования твёрдой фазы железа гидроксида на примере его осаждения из растворов железа сульфата с целью получения кинетических характеристик и проведение сравнительного анализа гетерогенного и гомогенного методов осаждения. Полученные материалы дадут возможность прогнозировать и регулировать дисперсный состав твёрдой фазы для получения высококачественных пигментов и других железосодержащих дисперсных материалов.

**Математическая модель.** Для составления математической модели было принято, что процесс образования твёрдой фазы представляет собой коагуляцию молекул малорастворимого оксигидроксида железа, образовавшегося в результате химических реакций гидролиза железа сульфата, в двоичные, троичные, четвертичные и т.д. частицы. В результате коагуляции образуются агрегаты с разным количеством молекул гидроксида, представляющие собой твёрдую фазу.

В принятой математической модели используется теория быстрой коагуляции Смолуховского, в которой образование твёрдой фазы представляется как бимолекулярные реакции взаимодействия частиц, образующих дисперсную фазу [4]. При этом все соударения частиц эффективны, а константа скорости реакции быстрой коагуляции частиц определяется их диффузией. В качестве исходных одиночных частиц, образующих твёрдую фазу, приняты молекулы оксигидроксида железа, образование которых лимитируется химической реакцией гидролиза железа сульфата.

Для описания кинетики образования твёрдой фазы были составлены дифференциальные кинетические уравнения коагуляционного взаимодействия для первых 100 частиц по примеру образования трех видов частиц:

$$\frac{dC_1}{dt} = -K \cdot C_1 \cdot C_1 - K \cdot C_1 \cdot C_2 \dots\dots; \quad (1)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = K \cdot C_1 \cdot C_1 - K \cdot C_1 \cdot C_2 \dots\dots; \quad (2)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = K \cdot C_1 \cdot C_2 \dots\dots\dots\dots\dots\dots \quad (3)$$

где  $\frac{dC_1}{dt}$ ,  $\frac{dC_2}{dt}$ ,  $\frac{dC_3}{dt}$  – изменение во времени ( $t$ ) концентрации одиночной, двоичной и троичной частиц в системе, соответственно;  $K$  – значение константы скорости быстрой коагуляции частиц, *моль/л·с*;  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  – концентрации одиночной, двоичной и троичной частиц, *моль/л*.

Для анализа методов осаждения было выбрано два варианта расчета: для условий гетерогенного осаждения и гомогенного. При расчете гетерогенного осаждения было принято допущение, что раствор осадителя в стехиометрическом соотношении мгновенно вводится в раствор соли и сразу образуется малорастворимый продукт гидролиза. Поэтому начальная концентрация одиночных частиц перед образованием твердой фазы равна стехиометрической концентрации железа сульфата.

При расчете гомогенного осаждения, когда в качестве осадителя применяется карбамид, использованы результаты проведенных ранее исследований кинетики гомогенного гидролиза солей железа с карбамидом [5]. Исследованиями было установлено, что гидролиз железа сульфата в присутствии карбамида лимитируется гидролизом последнего по реакции первого порядка с константой скорости:

$$K_r = 2.7 \cdot 10^{10} e^{-11289.3/T} \text{ мин.}^{-1} \quad (4)$$

Исходя из этого, было принято, что концентрация гидроксида железа, образовавшегося в результате гидролиза железа сульфата, равна стехиометрической концентрации гидролизованного карбамида, а в дифференциальное уравнение (1) было добавлено кинетическая составляющая реакции гидролиза карбамида с соответствующей константой скорости:

$$\frac{dC_1}{dt} = -K \cdot C_1 \cdot C_1 - K \cdot C_1 \cdot C_2 \dots\dots\dots + K_r \cdot C_r ; \quad (5)$$

где  $C_r$  – концентрация карбамида, *моль/л*.

Для расчетов были выбраны параметры процесса осаждения соответствующие реальным технологическим условиям: концентрация сульфата железа – 0,863 *моль/л*, карбамида – 0,863 *моль/л*, температура 80 °С. Для этих условий константа скорости быстрой коагуляции  $K$ , рассчитанная через

коэффициент диффузии [4], составила  $10^8$  моль/л, а константа скорости разложения карбамида,  $K_r = 0,12 \text{ с}^{-1}$ .

Расчеты кинетических уравнений (1) – (3) и (5) выполнялись численным интегрированием методом Эйлера с автоматическим выбором шага интегрирования с точность до  $10^{-7}$ , который широко используется для решения кинетических задач [6]. Программа расчета кинетики образования твердой фазы была запрограммирована в среде Delphi 7.0 со стандартными графическими элементами управления операционной системы Windows.

**Результаты и их обсуждение.** В результате расчетов были получены характерные кинетические зависимости изменения во времени концентраций коагулирующих частиц с различной степенью агрегации, пример одной из которых представлен на рис. 1

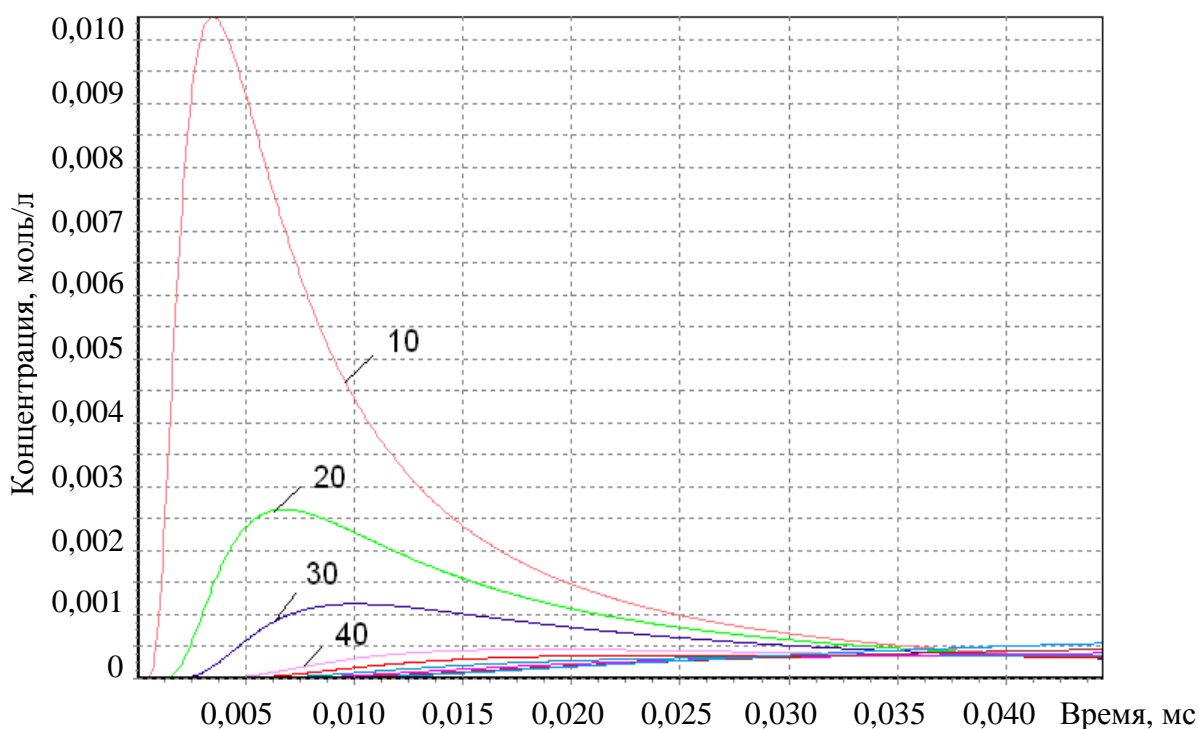


Рис. 1. Зависимость изменения во времени концентрации агломератов коагулирующих частиц с различным количеством первичных одиночных частиц:

10 – десять частиц, 20 – частиц, и т.д.

Для интерпретации полученных зависимостей в качестве характерных кинетических параметров образования твердой фазы были выбраны изменение во времени: суммарной концентрации агломератов коагулирующих

частиц ( $\sum C_i$ ) и среднее число одиночных частиц в агрегатах ( $N_{cp}$ ), определяемое отношением:  $N_{cp} = C_1^0 / \sum C_i$ , где  $C_1^0$  – начальное число одиночных частиц, т.е. молекул гидроксида. По изменению  $N_{cp}$ , которое характеризует средний размер образовавшихся агломератов, можно судить о кинетике образования твердой фазы.

Пробными расчетами было установлено, что константы скорости быстрой коагуляции и гидролиза карбамида отличаются своим значением на несколько порядков и численное интегрирование совместных кинетических уравнений для второго варианта расчета практически не возможно. Для преодоления этого, во втором варианте расчета был использован метод конечных разностей, основанный на замене переменных функции  $C_i = f(t)$  их дискретными значениями.

Метод расчета заключается в двойном численном интегрировании сначала кинетического уравнения гидролиза карбамида, а затем кинетических уравнений образования твердой фазы (1) – (3).

Интегрирование процесса гидролиза карбамида проводилось до полного его разложения как показано на рис. 2.

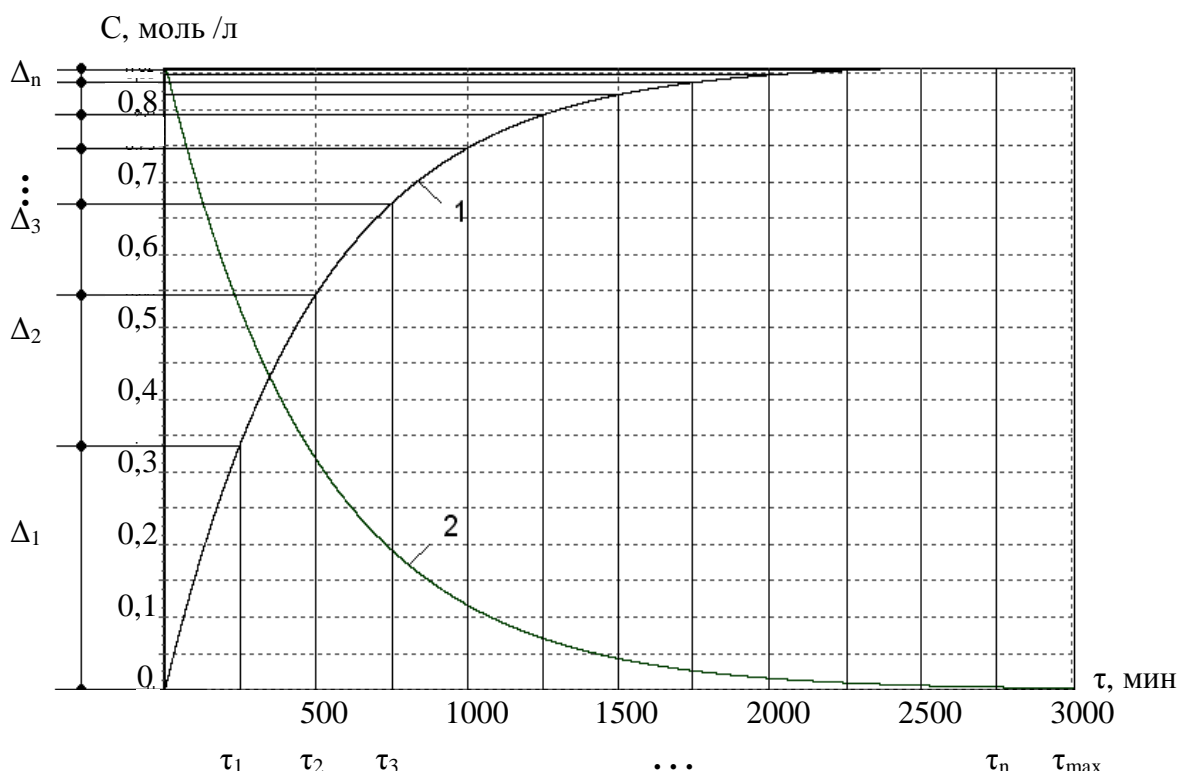


Рис. 2. Кинетические зависимости изменения концентраций карбамида и оксигидроксида железа во времени при гидролизе карбамида:

1 – концентрация оксигидроксида железа ( $C_1$ ); 2 – концентрация карбамида ( $C_k$ ).

Затем полученный интервал времени полного разложения карбамида  $\tau_{\max}$  делился на  $n$  равных отрезков с соответствующими изменениями образовавшегося гидроксида железа  $\Delta n$  и проводилось интегрирование уравнений (1) – (3) на каждом интервале времени  $\Delta t$  считая, что концентрация образовавшегося оксигидроксида изменяется ступенчато через очень малые промежутки времени. При этом после каждого этапа интегрирования конечные концентрации образовавшихся агрегатов принимались как начальные для интегрирования на следующем отрезке  $\Delta t_n$ . Начальный ход такого расчета показан на рис. 3.

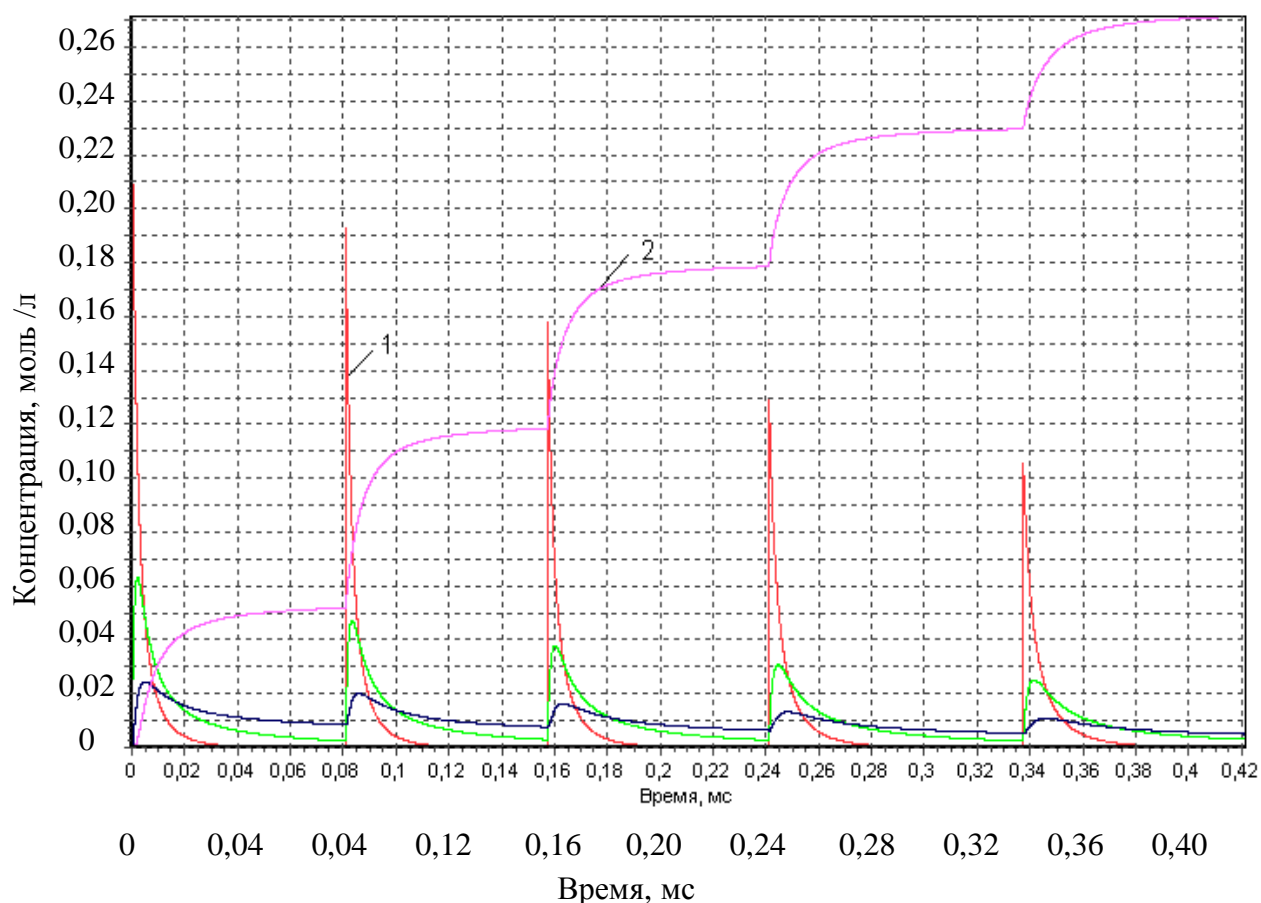


Рис. 3. Кинетические зависимости изменения концентраций агломератов коагулирующих частиц с различным количеством первичных одиночных частиц на первых пяти шагах численном интегрировании методом конечных разностей:

1 – первичная частица; 2 – агрегат с 5 частиц.

В результате расчета были получены зависимости изменения среднего числа в агрегате ( $N_{cp}$ ) во времени для двух вариантов расчета гетерогенного и гомогенного методов осаждения, представленные на рис. 4. и рис. 5.

При этом время окончания выполнения расчетов определялось динамически, когда значение ( $N_{cp}$ ) приближались к асимптоте.

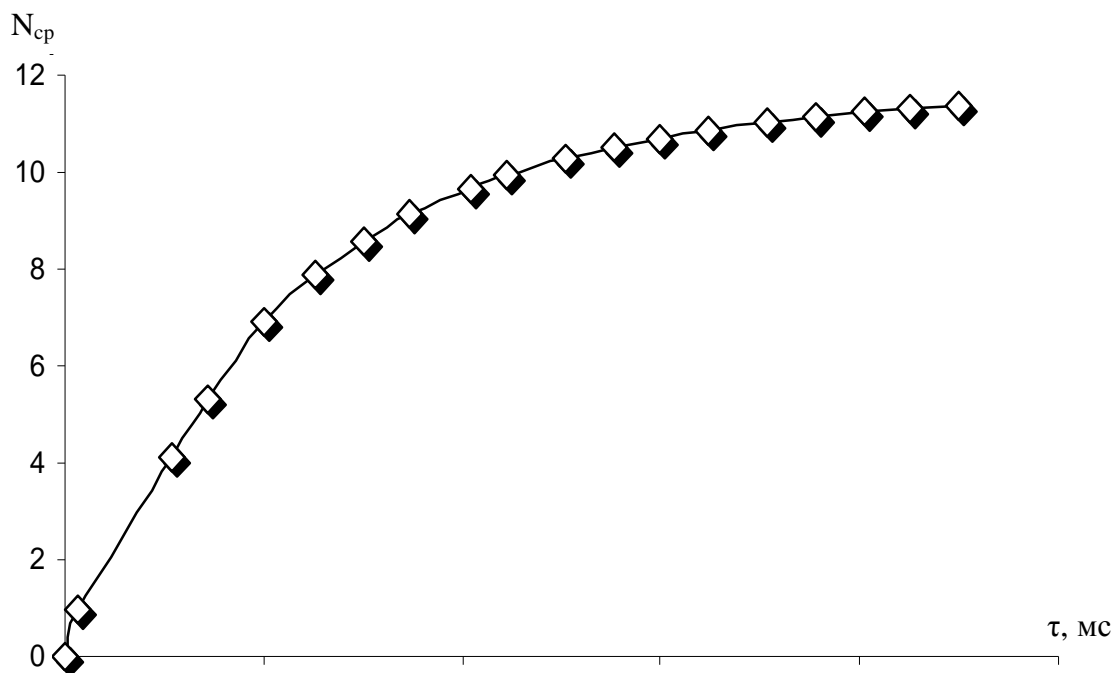


Рис. 4. Зависимость изменения среднего числа частиц дисперсной фазы в агрегате ( $N_{cp}$ ) от времени при гетерогенном гидролизе

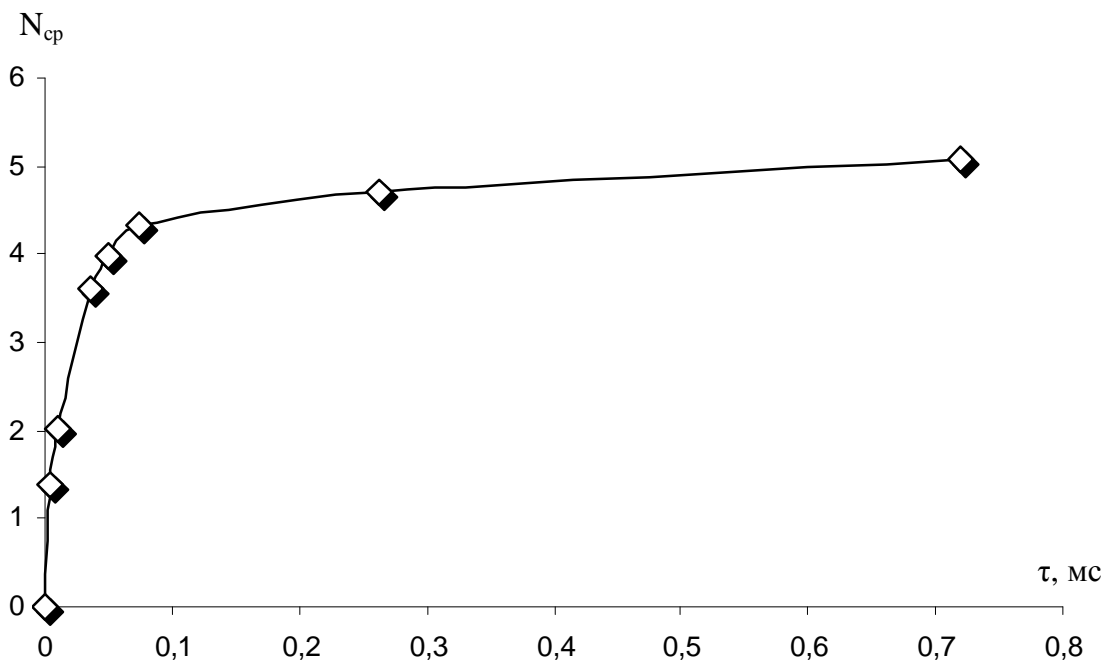


Рис. 5. Зависимость изменения среднего числа частиц дисперсной фазы в агрегатах ( $N_{cp}$ ) от времени при гомогенном гидролизе

Как видно из рис. 4 и рис. 5 изменение среднего числа частиц в агрегатах ( $N_{cp}$ ) при гомогенном гидролизе с карбамидом более медленное и растя-

нутое во времени, чем при гетерогенном гидролизе, что дает возможность управлять размерами образующихся агрегатов твердой фазы. Кроме того, при гомогенном гидролизе конечное значение ( $N_{cp}$ ) значительно меньше, чем при гетерогенном, т. е. твердая фаза образуется более дисперсной, с меньшими размерами частиц.

Анализ распределения образовавшихся в конце расчетов агрегатов по размерам, т. е. по количеству в них исходных первичных частиц, представлен на рис. 6.

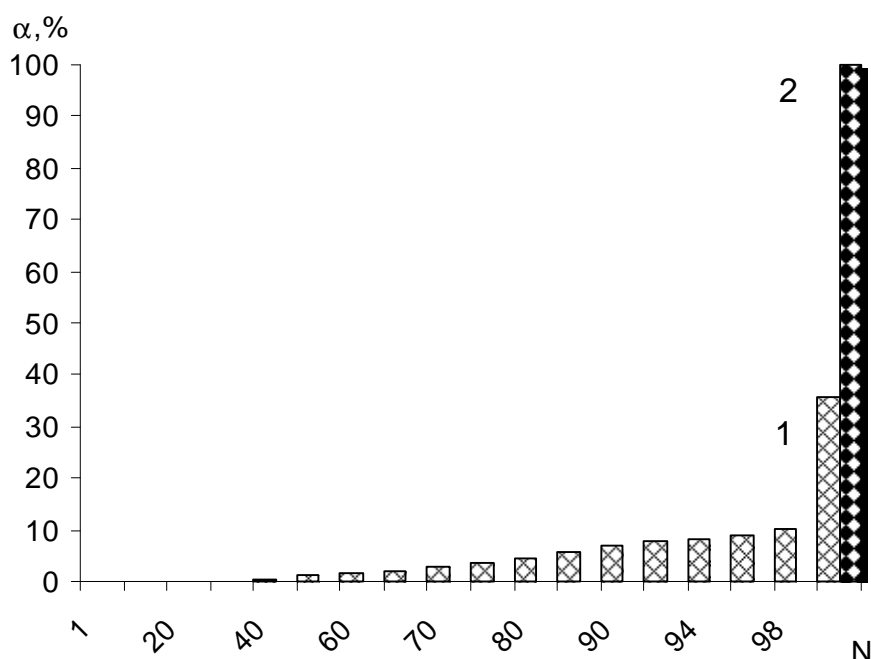


Рис. 6. Распределение образовавшихся частиц по размерам в конце расчетов при гетерогенном (1) и гомогенном (2) методах гидролиза.

Из рис. 6 видно, что при гомогенном осаждении образуются частицы более монодисперсными с меньшей полидисперсностью.

**Выводы.** Таким образом результаты математического моделирования качественно показали преимущество гомогенного метода осаждения над гетерогенным, а разработанная математическая модель осаждения может быть использована для прогнозирования и регулирования дисперсного состава твердой фазы с целью получения высококачественных пигментов и других железосодержащих дисперсных материалов.

**Список литературы:** 1. Ермилов П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. – Л.: Химия, 1987. – 200 с. 2. Дзесь-



ко В.А. Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов / В.А. Дзесько, А.П. Карнауков, Д.В. Тарасова. – Новосибирск: «Наука», 1978. – 384 с. 3. Вассерман И.А. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980. 208 с. 4. Фролов Ю.Г. Коллоидная химия : [Учебник для вузов] / Ю.Г. Фролов. – [3-е изд.]. – М.: Альянс, 2004. – 464 с. 5. Мельников Б.І. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу заліза сульфату (II) при наявності карбаміду / Б.І. Мельников, І.А. Василенко, І.М. Астрелін // Наукові вісті. – 2008. – № 3(59). – С. 130 – 134. 6. Васильков Ю.В. Компьютерные технологии вычислений в математическом моделировании / Ю.В. Васильков, Н.Н. Василькова. – М.: Финансы и статистика, 2004. – 255 с.

*Поступила в редакцию 18.06.09*

УДК 536.2:518.12

**С.А. КУМАНЕВ**, аспирант, **М.П. СУХОЙ**, канд. техн. наук,  
**В.В. БУЛЫЧЕВ**, канд. техн. наук, ГВУЗ «УГХТУ»

## **РАСЧЕТ КИНЕТИКИ ГОРЕНИЯ МЕТАНА С РАССМОТРЕНИЕМ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ**

Розроблена математична модель розрахунку горіння метану на основі детального механізму кінетики, що включає в себе основні реакції горіння палива, реакції утворення азотовмісних сполучень та реакції іоноутворення. Отримані графіки змінення концентрацій основних хімічних сполучень, що приймають участь в процесі горіння, азотовмісних сполучень, а також основних іонів, що утворюються в процесі горіння метану.

The mathematical model of calculation of process of burning of methane on the basis of the detailed mechanism kinetics, burning of fuel including the basic reaction, reactions of formation nitrogen of containing connections and reaction a formation ion is developed. Schedules of change of concentration of the basic chemical compounds participating in process of burning, the cores nitrogen of containing connections and also the ions formed in the course of burning of methane are received

**Введение.** Горение используется человечеством на протяжении более миллиона лет и является одной из древнейших технологий. В настоящее время около 90 % всей энергии, потребляемой нашей цивилизацией (выработка электроэнергии, получение тепла, транспорт и т. д.), обеспечивается именно